

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-132949

(43)Date of publication of application : 09.05.2003

(51)Int.Cl. H01M 10/40

H01M 4/62

(21)Application number : 2001-331157 (71)Applicant : HITACHI MAXELL LTD

(22)Date of filing : 29.10.2001 (72)Inventor : KITA FUSAJI  
SAKATA HIDEO  
KAMISORI HARUKI

(54) NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous secondary battery which is prominent in overcharge safety, reduces self-discharge during high temperature storage and can ensure reliability after the high temperature storage.

SOLUTION: A manufacturing method of the nonaqueous secondary battery uses metal oxide or metal sulfide as anode active materials and carbon materials or materials into which Li can be inserted at cathode. (A) Benzene ring, an alkyl and/or compound bound by halogen atom are included in organic electrolytic solution injected into a battery case as well as (B) monomer material, forming conductive polymer on an anode surface by preliminary charge after assembling a battery, is included in this organic electrolytic solution or anode.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]In a nonaqueous secondary battery using [ using a metallic oxide or metallic sulfide as positive active material ] material in which a carbon material or Li insertion to a negative electrode is possible, A nonaqueous secondary battery, wherein a

conductive polymer is formed into organic electrolysis liquid in a positive electrode surface, including a compound which an alkyl group and/or a halogen atom combined with A benzene ring.

[Claim 2]The nonaqueous secondary battery according to claim 1 which A ingredient is the compound which an alkyl group combined with the benzene ring, and are inside of organic electrolysis liquid, and 3 to 7 % of the weight.

[Claim 3]The nonaqueous secondary battery according to claim 1 or 2 whose conductive polymers are polypyrrole, poly aniline, or these derivatives.

[Claim 4]The nonaqueous secondary battery according to any one of claims 1 to 3 whose cell shape is a square shape or a laminated type.

[Claim 5]While including a compound which an alkyl group and/or a halogen atom combined with A benzene ring in organic electrolysis liquid which is a manufacturing method of the nonaqueous secondary battery according to any one of claims 1 to 4, and is poured in into a cell case, A manufacturing method of a nonaqueous secondary battery including a monomer substance which forms a conductive polymer in a positive electrode surface by preliminary charging after B cell assembly in this organic electrolysis liquid or an anode.

[Claim 6]A manufacturing method of the nonaqueous secondary battery according to claim 5 whose monomer substances of B ingredient are pyrrole, aniline, or these derivatives.

[Claim 7]A manufacturing method of the nonaqueous secondary battery according to claim 5 or 6 whose monomer substance of B ingredient is 30 or less % of the weight to a compound which an alkyl group and/or a halogen atom combined with the benzene ring of A ingredient.

## DETAILED DESCRIPTION

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the nonaqueous secondary battery which can secure the reliability after high temperature storage while it is excellent in overcharge safety.

[0002]

[Description of the Prior Art]Since the nonaqueous secondary batteries represented by the lithium ion battery using the material in which the carbon material or Li

insertion to a negative electrode is possible using a metallic oxide and metallic sulfide as positive active material are high tension and high energy density, their demand of the is increasing increasingly. However, since safety falls as it becomes high energy density, improvement in safety is also important. In the usual safety measures, since it is in the tendency for an energy density to fall, to improve safety is desired, maintaining an energy density.

[0003] Adding biphenyl (JP,9-171840,A) and cyclohexylbenzene (JP,2001-015155,A), and improving the safety at the time of overcharge in a cell, until now is proposed. According to the above-mentioned additive agent, gas is emitted at the time of overcharge, the current cutoff valve operates easily, and these secure safety with combination with this current cutoff valve.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, by cells, such as a nonaqueous secondary battery which added the above additive agents, especially a square shape, a laminated type, by this invention persons' examination. It turned out that there is a problem of self-discharge becoming large and it becoming impossible to secure the reliability of a cell if it stores especially under an elevated temperature for a long time which stores this by a charging state for a long time.

[0005] An object of this invention is to provide the nonaqueous secondary battery with which the self-discharge at the time of high temperature storage was reduced and which can fully secure the reliability after high temperature storage, while excelling in overcharge safety in the light of such a situation.

[0006]

[Means for Solving the Problem] As a result of this invention persons' inquiring wholeheartedly to the above-mentioned purpose, while adding additive agents, such as cyclohexylbenzene, in organic electrolysis liquid, A monomer substance polymerization-ized by preliminary charging after a cell assembly in this electrolysis solution or an anode is added, When a coat of a conductive polymer was formed in a positive electrode surface, it finds out that a nonaqueous secondary battery with which it excelled in overcharge safety, and self-discharge at the time of high temperature storage was reduced and which can fully secure reliability after high temperature storage is obtained, and came to complete this invention.

[0007] Namely, in a nonaqueous secondary battery using [ this invention / using a metallic oxide or metallic sulfide as positive active material ] material in which a carbon material or Li insertion to a negative electrode is possible, A nonaqueous secondary battery, wherein a conductive polymer is formed into organic electrolysis

liquid in a positive electrode surface, including a compound which an alkyl group and/or a halogen atom combined with A benzene ring is started. It is the compound which an alkyl group combined with the benzene ring by this invention especially in the above-mentioned A ingredient, A nonaqueous secondary battery of the above-mentioned composition which is 3 to 7 % of the weight, and the above-mentioned conductive polymer among organic electrolysis liquid Polypyrrole, They are a nonaqueous secondary battery of the above-mentioned composition which is poly aniline or these derivatives, and a thing which can provide further a nonaqueous secondary battery of the above-mentioned composition whose cell shape is a square shape or a laminated type, respectively.

[0008]While this invention includes a compound which an alkyl group and/or a halogen atom combined with A benzene ring as a manufacturing method of a nonaqueous secondary battery of each above-mentioned composition in organic electrolysis liquid poured in into a cell case, A manufacturing method of a nonaqueous secondary battery including a monomer substance which forms a conductive polymer in a positive electrode surface by preliminary charging after B cell assembly in this organic electrolysis liquid or an anode is started. A manufacturing method of a nonaqueous secondary battery of the above-mentioned composition whose monomer substances of the above-mentioned B ingredient of especially this invention are pyrrole, aniline, or these derivatives, A monomer substance of the above-mentioned B ingredient can provide a manufacturing method of a nonaqueous secondary battery of the above-mentioned composition which is 30 or less % of the weight to a compound which an alkyl group and/or a halogen atom combined with the benzene ring of A ingredient, respectively.

[0009]

[Embodiment of the Invention]Since that by which hydrogen was combined with the carbon coupled directly with the benzene ring among the carbon which constitutes the above-mentioned alkyl group is improvement in overcharge safety, the compound which the alkyl group combined with the benzene ring among A ingredients in this invention is especially desirable. Specifically, cyclohexylbenzene, isopropylbenzene, n-butylbenzene, octylbenzene, toluene, xylene, etc. are mentioned. Also in these, that whose alkyl group especially combined with the benzene ring is the structure where four or more carbon numbers and a long thing are desirable, and the above-mentioned alkyl group has branching structure etc., and it is bulky in three dimensions is desirable, and cyclohexylbenzene is especially desirable. To the compound which the halogen atom combined with the benzene ring. The compound which there are a thing

[ benzene / a fluorobenzene, / difluoro] etc. which halogen atoms, such as a fluorine atom and a chlorine atom, combined with the compound which the alkyl group combined with the above mentioned benzene ring further, and especially the fluorine atom combined is desirable.

[0010]As an addition of the compound of such an A ingredient, it is more preferably good 3% of the weight or more, in order to obtain a good result to overcharge safety among organic electrolysis liquid that it is 4 % of the weight or more still more preferably 2.5% of the weight or more 1% of the weight or more. It is preferably good among organic electrolysis liquid that it is 6 or less % of the weight more preferably 7 or less % of the weight 10 or less % of the weight because of reduction of the self-discharge at the time of high temperature storage.

[0011]By this invention persons' examination, if it is in the battery construction of this invention, If it adds among organic electrolysis liquid in 3 to 7% of the weight of the range, especially 4 to 6% of the weight of the range, the compound in which the alkyl group combined the compound of the above-mentioned A ingredient especially with the benzene ring, Can both especially satisfy highly overcharge safety and the low self-discharge nature at the time of high temperature storage, and about overcharge safety. Even if it was a nonaqueous secondary battery of the cell shape of a square shape or a laminated type which does not usually have a current cutoff valve, it turned out that overcharge safety is [ by which the outstanding effect is done so ] fully securable.

[0012]While the compound of the above-mentioned A ingredient is included at an above-mentioned rate in organic electrolysis liquid, in this invention, it is characterized by forming a conductive polymer in a positive electrode surface, and by this conductive polymer. It becomes possible to obtain the nonaqueous secondary battery with which the self-discharge at the time of high temperature storage was reduced and which can fully secure the reliability after high temperature storage. As the above-mentioned conductive polymer, polypyrrole, poly aniline, or these derivatives are mentioned. Although the reason the above-mentioned effect is done so by formation of such a conductive polymer is not clear, the active site of a positive electrode surface is covered by the above-mentioned conductive polymer, and it is considered for controlling the phenomenon in which the compound of the above-mentioned A ingredient reacted and carries out self-discharge in a positive electrode surface.

[0013]Although the method in particular of forming a conductive polymer in a positive electrode surface is not limited in this invention but arbitrary methods can be adopted,

It is good to adopt the method of including the monomer substance for conductive polymer formation as a B ingredient in organic electrolysis liquid or an anode, and polymerization-izing this by the preliminary charging after a cell assembly preferably. If the above-mentioned conductive polymers are polypyrrole, poly aniline, or these derivatives, pyrrole, aniline, or these derivatives will be used as the above-mentioned monomer substance. There are methylpyrrole, phenylpyrrole, dimethylaniline, phenylaniline, diphenylaniline, etc. in the above-mentioned derivative. Also in these, what has the few generation of gas is desirable at the time of a polymerization, and the thing which divided and was replaced by atoms and bases other than a hydrogen atom without the generation of gas etc. in a nitrogen atom, especially an aromatic substitution object are desirable.

[0014] Since it will become bulging of a cell, and a cause of an impedance rise if such a monomer substance of B ingredient has too much this, it is preferably [ to the compound of A ingredient ] good [ a substance ] more preferably that it is 2.5 or less % of the weight most preferably 10 or less % of the weight 30 or less % of the weight. since said effect will not be acquired if too small, it is preferably [ to the compound of A ingredient ] good more preferably that it is 2 % of the weight or more most preferably 1% of the weight or more 0.1% of the weight or more. After polymerization-izing of such a monomer substance, if a cell is disassembled and a positive electrode surface is observed and analyzed, it can check that the coat of a conductive polymer is formed in a positive electrode surface.

[0015] In this invention, what dissolved lithium salt in the organic solvent as an electrolyte is used as organic electrolysis liquid in which the compound of the above-mentioned A ingredient, or this and the monomer substance of the above-mentioned B ingredient is included. As an electrolyte, polymers and a solid can also be used by a case. In the above-mentioned organic solvent, ethylene carbonate, PIROPIREN carbonate, Carbonic ester, such as butylene carbonate, dimethyl carbonate, methylethyl carbonate, and diethyl carbonate, and ester species, such as gamma-butyrolactone methyl acetate, are used as a main solvent.

[0016] As other solvents, organic solvents, such as sulfur compounds, such as ether, such as 1,3-dioxolane and 1,2-dimethoxyethane, and sulfolane, a nitrogen-containing compound, a silicon-containing compound, a fluorine-containing compound, and a phosphorus-containing compound, are also used. It is desirable to dissolve the compound which has  $-\text{SO}_2$  combination further, and the compound which has  $-\text{O}-\text{SO}_2$  combination especially in these organic solvents. Specifically, they are a 1,3-propane sultone, methylethyl sulfonate, diethyl sulfate, etc. These compounds are good among

an organic solvent for considering it as the amount of 0.5 to 10 % of the weight used to consider it as the amount of 1 to 5 % of the weight used preferably at best especially. [0017] In lithium salt which is an electrolyte,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiC}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3$  ( $n > 1$ ), There are  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{NLi}(\text{C}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)$  ( $m, n \geq 1$ ), etc. Otherwise, it is  $(\text{RfOSO}_2)_2\text{NLi}$ . [Rf is an alkyl group containing with a carbon numbers of two or more halogen, and two Rf may be the same, it may differ, and, in combination, the shape of for example, polymer, Rf may combine with each other.] It can \*\*\*\*\* and  $[\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{N}(\text{Li})\text{SO}_2\text{O}]_n$  ( $n$ : integer) is mentioned as an example. In these, with  $\text{LiPF}_6$  and a carbon numbers of two or more fluorine-containing organicity lithium salt is desirable especially. Lithium salt is usually used at a rate of 0.1–2 mol/l. among an organic solvent.

[0018] In this invention, to positive active material, lithium cobalt oxides, such as  $\text{LiCoO}_2$ , Metallic sulfide, such as metallic oxides, such as lithium nickel oxides, such as lithium manganic acid ghosts, such as  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , and  $\text{LiNiO}_2$ , manganese dioxide, vanadium pentoxide, and a chromium oxidation thing, titanium disulfide, molybdenum disulfide, is used. What made current collecting materials, such as aluminum foil, the core material, and made the Plastic solid to them is used in the positive electrode mixture in which the anode added suitably binders, such as an electric conduction auxiliary agent and polyvinylidene fluoride, etc. to such positive active material. What uses especially the positive active material which becomes more than 4.2V on Li standard when it charges like  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiCoO}_2$ , and  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  is desirable. That to which the open circuit voltage after a charge end used as positive active material the lithium multiple oxide in which more than 4.3V is shown on Li standard is desirable.

[0019] Carbon, such as black lead, such as KS6 [crystalline / high], and low crystalline carbon black, is used for the electric conduction auxiliary agent of an anode. Since too much quantity of an electric conduction auxiliary agent will cause the generation of gas if a battery characteristic will fall if too small, and there is although few directions can reduce reactivity with the organic electrolysis liquid in a charging state, it is preferably good among positive electrode mixture that it is 2 to 2.5 % of the weight more preferably 1.5 to 3% of the weight one to 5% of the weight. As for the rate of low crystalline carbon, it is preferably good among the whole electric conduction auxiliary agent that it is 70 to 80 % of the weight 50 to 90% of the weight. When there is little quantity of an electric conduction auxiliary agent, and the use rate of high crystalline black lead is high, it is in the tendency for an electrical property to fall.

[0020] In this invention, a negative electrode usually distributes to a solvent what added the electric conduction auxiliary agent to the above-mentioned material by the

binder and the case coming [ a carbon material or the material in which Li insertion is possible ] to use, and what applied this to current collecting materials, such as copper foil, and the Plastic solid was made after desiccation is used. The metallic compounds (for example,  $\text{SnO}_x$ ,  $\text{SiO}_x$ , etc.) containing tin and silicon are used for the material in which the above-mentioned Li insertion is possible as a metallic oxide, and  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$  etc. are used for it as metal nitride.

[0021]In this invention, make various publicly known separators intervene among two poles, and it loads with an above-mentioned anode and negative electrode into a cell case, And after including the compound of A ingredient in the organic electrolysis liquid poured into this, including the monomer substance of B ingredient in this organic electrolysis liquid or an anode further and assembling a cell, preliminary charging is carried out, the above-mentioned monomer substance is polymerization-ized, and it is considered as the nonaqueous secondary battery with which the conductive polymer was formed in the positive electrode surface.

[0022]The nonaqueous secondary battery of this invention has especially a large effect of this invention, when it is made into the cell gestalt of a square shape or a laminated type. However, it is good also as other gestalten of various kinds of, such as telescopic, a button type, and a coin type, and there is no limitation in particular in a cell gestalt.

[0023]

[Example]Below the example of this invention is indicated and it explains to it more concretely. However, this invention is not limited only to the following examples.

[0024]Example 1 -- first, after dissolving  $\text{LiPF}_6$  in ethylene carbonate, methylethyl carbonate was added, it mixed and 1.2 mol/l.  $\text{LiPF}_6$  was dissolved in the mixed solvent of the volume ratios 1/2 of ethylene carbonate and methylethyl carbonate. Further, cyclohexylbenzene (compound of A ingredient) was dissolved 4% of the weight, 0.2 % of the weight and also a 1,3-propane sultone were dissolved for phenylpyrrole (monomer substance of B ingredient) in this 2% of the weight as an additive agent, and organic electrolysis liquid was prepared.

[0025]Next, added 0.5 % of the weight of black lead, and 2 % of the weight of carbon black to  $\text{LiCoO}_2$  93.5% of the weight, mixed, the solution made to dissolve 4% of the weight of polyvinylidene fluoride in N-methyl pyrrolidone beforehand was made to distribute this, and it was considered as the positive electrode mixture slurry. After applying this positive electrode mixture slurry to both sides of aluminium foil with a thickness [ as a positive pole collector ] of 15 micrometers uniformly (however, it did not apply to the negative-electrode and most-inner-circumference inner surface side



which does not counter), it is dried.

Then, compression molding was carried out with the roller press machine, welding of the lead body was performed after cutting in a predetermined size, and the band-like anode was produced.

[0026] Apart from this, the solution dissolved in N-methyl pyrrolidone was made to distribute 5% of the weight of polyvinylidene fluoride beforehand, and 95 % of the weight of meso-carbon-micro-beads baking bodies were made into the negative electrode mixture slurry. After applying this to both sides of band-like copper foil with a thickness [ as a negative pole collector ] of 10 micrometers (however, it did not apply to the anode and outermost periphery outside surface side which does not counter), it is dried.

Then, compression molding was carried out with the roller press machine, welding of the lead body was performed after cutting in a predetermined size, and the band-like negative electrode was produced.

[0027] Next, the collecting tab was attached to each of the above-mentioned anode and a negative electrode, those anodes and negative electrodes were piled up and wound via the separator which consists of a 20-micrometer-thick microporous polyethylene film, and it was considered as the electrode body. Insulating tape was attached to this, it inserted into the cell case whose size is 5mmx30mmx48mm, and welding of a lead body and laser welding of the battery lid to the open end of a cell case were performed. Preliminary charging was performed and the appropriate back produced the square-shaped nonaqueous secondary battery, after having poured in the aforementioned organic electrolysis liquid into the cell case, closing the above-mentioned electrolysis solution inlet after this pouring and making the inside of a cell into a sealed state from the electrolysis solution inlet established in the battery lid.

[0028] Drawing 1 is a mimetic diagram of the nonaqueous secondary battery of the square shape produced in this way. As for one, a negative electrode and 3 are separators an anode and 2 among a figure. In order to avoid complicated-ization, the used charge collector is not illustrated in production of the anode 1 or the negative electrode 2. 4 is a cell case made from aluminum, and serves as the negative pole terminal. The electrode body and organic electrolysis liquid of flat shape swirl structure which consist of the anode 1, the negative electrode 2, and the separator 3 are stored in the above-mentioned cell case 4. From the electrode body 6 of the flat

shape swirl structure which the insulator 5 which consists of polytetrafluoroethylene sheets is arranged, and becomes a pars basilaris ossis occipitalis of the cell case 4 from the aforementioned anode 1, the negative electrode 2, and the separator 3. The positive electrode lead object 7 and the negative electrode lead object 8 of the anode 1 and the negative electrode 2 which were connected to the end, respectively are pulled out. The terminal 11 made from stainless steel is attached to the cover plate 9 made from an aluminum alloy which obturates the opening of the cell case 4 via the insulating packing 10 made from polypropylene, and the lead board 13 made from stainless steel is attached to it via the insulator 12 at this terminal 11. By inserting the above-mentioned cover plate 9 in the opening of the cell case 4, and welding both joined part, the opening of the cell case 4 is obturated and the inside of a cell is sealed. This nonaqueous secondary battery was disassembled and it checked that the conductive polymer was formed from the result of having analyzed some coats of the above-mentioned electrode.

[0029]The square-shaped nonaqueous secondary battery was produced like Example 1 except not having added phenylpyrrole in comparative example 1 organic-electrolysis liquid.

[0030]The square-shaped nonaqueous secondary battery was produced like Example 1 except not having added cyclohexylbenzene in comparative example 2 organic-electrolysis liquid.

[0031]About each nonaqueous secondary battery of the above-mentioned Example 1 and the comparative examples 1 and 2, overcharge safety study and a storage examination were done, and battery capacity was evaluated by the following method. These results were as being shown in Table 1.

[0032]<Overcharge safety study> Each cell is made to discharge to 3.0V by 1CmA at a room temperature, and it discharged by 4.2V by 1C, and was made to discharge to 3.0 by 0.2CmA after 2.5-hour charge by CCCV first. When it charged to 4.2V, anode potential was 4.3V on Li standard. As overcharge safety study, the cell was made into the 2.5-hour charge back, and it overcharged [ 1CmA ] by 0.5A, 1A, 2A, and 5A by making 6V into upper limit voltage by 4.2V and CCCV. The skin temperature of the cell made the maximum current which was 135 \*\* or less the overcharge safe current value.

[0033]It discharges by 4.2V by 1CmA, and the <storage examination> cell was made to discharge to 3.0V by 1CmA after 2.5-hour charge by CCCV (capacity at this time is set to X). Then, 4.2V was performed by 1CmA and charge was performed by CCCV for 2.5 hours. A 60 \*\* thermostat was made to discharge to 3.0V by 1CmA after storage

for 20 days after that furthermore (capacity at this time is set to Y). It is rate of self-discharge (%) = from such capacity X and Y.  $[(X-Y) / X] \times 100$  was calculated by calculation.

[0034]

表 1

	過充電安全電流値 (A)	自己放電率 (%)
実施例 1	5 以上	2.0
比較例 1	5 以上	2.8
比較例 2	0.5	2.2

[0035] The cell of Example 1 improving overcharge safety 10 or more times from the result of the above-mentioned table 1 compared with the cell of the comparative example 2 in which only the monomer substance of B ingredient was included and the compound of A ingredient was not included. The self-discharge at the time of high temperature storage can be suppressed, and it turns out that it is what can also secure the reliability after high temperature storage. On the other hand, even if the cell of the comparative example 1 in which only the compound of A ingredient was included and the monomer substance of B ingredient was not included could satisfy overcharge safety, the self-discharge at the time of high temperature storage increased, and it was not able to secure reliability after high temperature storage.

[0036]

[Effect of the Invention] As mentioned above, in this invention, a metallic oxide or metallic sulfide is used as positive active material, While including the compound which the alkyl group and/or the halogen atom combined with the benzene ring as an A ingredient in organic electrolysis liquid in the negative electrode using a carbon material or the material in which Li insertion is possible, it had composition of forming a conductive polymer in a positive electrode surface.

Therefore, the nonaqueous secondary battery which is excellent in overcharge safety and is moreover excellent in the reliability after high temperature storage can be provided.

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-132949

(P2003-132949A)

(43)公開日 平成15年5月9日(2003.5.9)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テ-マコード\*(参考)

H 0 1 M 10/40  
4/62H 0 1 M 10/40  
4/62A 5 H 0 2 9  
Z 5 H 0 5 0

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願2001-331157(P2001-331157)

(22)出願日 平成13年10月29日(2001.10.29)

(71)出願人 000005810

日立マクセル株式会社

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号

(72)発明者 喜多 房次

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ  
クセル株式会社内

(72)発明者 坂田 英郎

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ  
クセル株式会社内

(74)代理人 100079153

弁理士 篠▲ぎ▼元 邦夫

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水二次電池とその製造方法

(57)【要約】

【課題】 過充電安全性にすぐれ、しかも高温貯蔵時の自己放電が低減された、高温貯蔵後の信頼性を確保できる非水二次電池を提供する。

【解決手段】 正極活物質として金属酸化物または金属硫化物を用い、負極に炭素材料またはLi挿入可能な材料を用いた非水二次電池の製造方法において、電池ケース内に注入する有機電解液中に、A)ベンゼン環にアルキル基および／またはハロゲン原子が結合した化合物を含ませておくとともに、この有機電解液中または正極中に、B)電池組み立て後の予備充電により正極表面に導電性高分子を形成するモノマー物質を含ませておくことを特徴とする非水二次電池の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極活物質として金属酸化物または金属硫化物を用い、負極に炭素材料または Li 挿入可能な材料を用いた非水二次電池において、有機電解液中に、

A) ベンゼン環にアルキル基および／またはハロゲン原子が結合した化合物を含み、かつ正極表面に導電性高分子が形成されていることを特徴とする非水二次電池。

【請求項 2】 A 成分がベンゼン環にアルキル基が結合した化合物であり、有機電解液中、3～7 重量%である請求項 1 に記載の非水二次電池。

【請求項 3】 導電性高分子がポリピロール、ポリアニリンまたはこれらの誘導体である請求項 1 または 2 に記載の非水二次電池。

【請求項 4】 電池形状が角型またはラミネート型である請求項 1～3 のいずれかに記載の非水二次電池。

【請求項 5】 請求項 1～4 のいずれかに記載の非水二次電池の製造方法であって、電池ケース内に注入する有機電解液中に、A) ベンゼン環にアルキル基および／またはハロゲン原子が結合した化合物を含ませるのと同時に、この有機電解液中または正極中に、B) 電池組み立て後の予備充電により正極表面に導電性高分子を形成するモノマー物質を含ませることを特徴とする非水二次電池の製造方法。

【請求項 6】 B 成分のモノマー物質がピロール、アニリンまたはこれらの誘導体である請求項 5 に記載の非水二次電池の製造方法。

【請求項 7】 B 成分のモノマー物質が、A 成分のベンゼン環にアルキル基および／またはハロゲン原子が結合した化合物に対して、30 重量%以下である請求項 5 または 6 に記載の非水二次電池の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、過充電安全性にすぐれるとともに、高温貯蔵後の信頼性を確保できる非水二次電池に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】正極活物質として金属酸化物や金属硫化物を用い、負極に炭素材料または Li 挿入可能な材料を用いたリチウムイオン電池に代表される非水二次電池は、高電圧、高エネルギー密度であるため、その需要がますます増えている。しかし、高エネルギー密度になるにつれて安全性が低下してくるため、安全性の向上も重要である。通常の安全対策ではエネルギー密度が低下する傾向にあるため、エネルギー密度を維持しつつ安全性を改善することが望まれる。

【0003】これまで、電池内に、ビフェニル（特開平 9-171840 号公報）やシクロヘキシルベンゼン（特開 2001-015155 号公報）を添加して、過充電時の安全性を改善することが提案されている。これらは、上記添加剤によると過充電時にガスが発生して電

流遮断弁が作動しやすくなり、この電流遮断弁との組み合わせにより、安全性を確保するものである。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、本発明者らの検討により、上記のような添加剤を添加した非水二次電池、とくに角型やラミネート型などの電池では、これを充電状態で長時間貯蔵する、とくに高温下で長時間貯蔵すると、自己放電が大きくなり、電池の信頼性を確保できなくなるという問題があることがわかった。

10 【0005】本発明は、このような事情に照らし、過充電安全性にすぐれるとともに、高温貯蔵時の自己放電が低減された、高温貯蔵後の信頼性を十分に確保できる非水二次電池を提供することを目的としている。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的に対し、鋭意検討した結果、有機電解液中にシクロヘキシルベンゼンなどの添加剤を添加するとともに、この電解液中または正極中に電池組み立て後の予備充電により重合化するモノマー物質を添加して、正極表面に導電性高分子の皮膜を形成すると、過充電安全性にすぐれ、かつ高温貯蔵時の自己放電が低減された、高温貯蔵後の信頼性を十分に確保できる非水二次電池が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

20 【0007】すなわち、本発明は、正極活物質として金属酸化物または金属硫化物を用い、負極に炭素材料または Li 挿入可能な材料を用いた非水二次電池において、有機電解液中に、A) ベンゼン環にアルキル基および／またはハロゲン原子が結合した化合物を含み、かつ正極表面に導電性高分子が形成されていることを特徴とする非水二次電池に係るものである。とくに、本発明では、上記 A 成分がベンゼン環にアルキル基が結合した化合物であり、有機電解液中、3～7 重量%である上記構成の非水二次電池、また上記の導電性高分子がポリピロール、ポリアニリンまたはこれらの誘導体である上記構成の非水二次電池、さらに電池形状が角型またはラミネート型である上記構成の非水二次電池、をそれぞれ提供することができるものである。

30 【0008】また、本発明は、上記各構成の非水二次電池の製造方法として、電池ケース内に注入する有機電解液中に、A) ベンゼン環にアルキル基および／またはハロゲン原子が結合した化合物を含ませるのと同時に、この有機電解液中または正極中に、B) 電池組み立て後の予備充電により正極表面に導電性高分子を形成するモノマー物質を含ませることを特徴とする非水二次電池の製造方法に係るものである。とくに、本発明は、上記 B 成分のモノマー物質がピロール、アニリンまたはこれらの誘導体である上記構成の非水二次電池の製造方法、上記 B 成分のモノマー物質が、A 成分のベンゼン環にアルキル基および／またはハロゲン原子が結合した化合物に対して、30 重量%以下である上記構成の非水二

次電池の製造方法、をそれぞれ提供できるものである。

#### 【0009】

【発明の実施の形態】本発明におけるA成分のうち、ベンゼン環にアルキル基が結合した化合物は、上記アルキル基を構成する炭素のうち、ベンゼン環と直接結合した炭素に水素が結合されたものが、過充電安全性の向上のため、とくに望ましい。具体的には、シクロヘキシルベンゼン、イソプロピルベンゼン、*n*-ブチルベンゼン、オクチルベンゼン、トルエン、キシレンなどが挙げられる。これらの中でも、とくに、ベンゼン環に結合したアルキル基が炭素数4以上と長いものが望ましく、また、上記アルキル基が分岐構造などを有して立体的にかさばる構造であるものが望ましく、とりわけシクロヘキシルベンゼンが望ましい。また、ベンゼン環にハロゲン原子が結合した化合物には、フルオロベンゼン、ジフルオロベンゼンなどや、前記したベンゼン環にアルキル基が結合した化合物にさらにフッ素原子や塩素原子などのハロゲン原子が結合したものなどがあり、とくにフッ素原子が結合した化合物が望ましい。

【0010】このようなA成分の化合物の添加量としては、過充電安全性に好結果を得るため、有機電解液中、1重量%以上、好ましくは2.5重量%以上、より好ましくは3重量%以上、さらに好ましくは4重量%以上であるのがよい。また、高温貯蔵時の自己放電の低減のため、有機電解液中、10重量%以下、好ましくは7重量%以下、より好ましくは6重量%以下であるのがよい。

【0011】本発明者らの検討により、本発明の電池構成にあつては、上記A成分の化合物を、とくにベンゼン環にアルキル基が結合した化合物を、有機電解液中、3～7重量%の範囲、とくに4～6重量%の範囲で添加すると、過充電安全性と高温貯蔵時の低自己放電性をともに高度に満足させることができ、とくに過充電安全性については、電流遮断弁を通常持たない角型やラミネート型の電池形状の非水二次電池であっても、過充電安全性を十分に確保できるという、すぐれた効果が奏されるものであることがわかった。

【0012】本発明においては、有機電解液中に上記A成分の化合物を上記割合で含ませる一方、正極表面に導電性高分子を形成したことを特徴としており、この導電性高分子により、高温貯蔵時の自己放電が低減された、高温貯蔵後の信頼性を十分に確保できる非水二次電池を得ることが可能となる。上記導電性高分子としては、ポリピロール、ポリアニリンまたはこれらの誘導体が挙げられる。このような導電性高分子の形成により、上記効果が奏される理由は明らかではないが、正極表面の活性部位が上記導電性高分子で覆われて、上記A成分の化合物が正極表面で反応して自己放電する現象を抑制するためと思われる。

【0013】本発明において、正極表面に導電性高分子を形成する方法は、とくに限定されず、任意の方法を採

用できるが、好ましくは、有機電解液中または正極中にB成分として導電性高分子形成用のモノマー物質を含ませておき、これを電池組み立て後の予備充電により重合化する方法を採用するのがよい。上記導電性高分子がポリピロール、ポリアニリンまたはこれらの誘導体であれば、上記モノマー物質として、ピロール、アニリンまたはこれらの誘導体が用いられる。上記の誘導体には、メチルピロール、フェニルピロール、ジメチルアニリン、フェニルアニリン、ジフェニルアニリンなどがある。これらの中でも、重合時にガス発生が少ないものが望ましく、とりわけ、窒素原子がガス発生などを伴わない水素原子以外の原子や基で置換されたもの、とくに芳香族置換体が望ましい。

【0014】このようなB成分のモノマー物質は、これが多すぎると電池の膨れやインピーダンス上昇の原因となるため、A成分の化合物に対して、好ましくは30重量%以下、より好ましくは10重量%以下、最も好ましくは2.5重量%以下であるのがよい。また、少なすぎると前記効果が得られないため、A成分の化合物に対して、好ましくは0.1重量%以上、より好ましくは1重量%以上、最も好ましくは2重量%以上であるのがよい。なお、このようなモノマー物質の重合化後、電池を分解して正極表面を観察し分析すると、正極表面に導電性高分子の皮膜が形成されていることを確認できる。

【0015】本発明において、上記A成分の化合物またはこれと上記B成分のモノマー物質とを含ませる有機電解液としては、有機溶媒に電解質としてリチウム塩を溶解させたものが用いられる。電解質としては、場合により、高分子や固体を使用することもできる。上記の有機溶媒には、エチレンカーボネート、ピロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの炭酸エステルや、 $\gamma$ -ブチロラクトン酢酸メチルなどのエステル類が、主溶媒として用いられる。

【0016】他の溶媒として、1, 3-ジオキソラン、1, 2-ジメトキシエタンなどのエーテル類、スルホランなどの硫黄化合物、含窒素化合物、含珪素化合物、含フッ素化合物、含リン化合物などの有機溶媒も用いられる。また、これらの有機溶媒には、さらに $-SO_2$ 結合を有する化合物、とくに $-O-SO_2$ 結合を有する化合物を溶解させておくのが望ましい。具体的には、1, 3-プロパンスルホン、メチルエチルスルフォネート、ジエチルスルフェートなどである。これらの化合物は、有機溶媒中、0.5～10重量%の使用量とするのがよく、とくに好ましくは1～5重量%の使用量とするのがよい。

【0017】電解質であるリチウム塩には、 $LiPF_6$ 、 $LiC_nF_{2n+1}SO_3$  ( $n > 1$ )、 $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $(C_nF_{2n+1}SO_2)(C_nF_{2m+1}SO_2)NLi$  ( $m, n \geq 1$ ) など

がある。他に、 $(RfOSO_2)_3NLi$  [ $Rf$ は炭素数2以上のハロゲンを含むアルキル基で、2個の $Rf$ は同一であっても異なってもよく、また $Rf$ 同士が互いに結合、たとえばポリマー状に結合していてもよい]も使用でき、例として $\{CH_2(CF_2)_xCH_2OSO_2N(Li)SO_2O\}_n$  ( $n$ :整数)が挙げられる。これらの中で、とくに、 $LiPF_6$ や炭素数2以上の含フッ素有機リチウム塩が望ましい。リチウム塩は、有機溶媒中、通常0.1~2モル/リットルの割合で用いられる。

【0018】本発明において、正極活物質には、 $LiCoO_2$ などのリチウムコバルト酸化物、 $LiMn_2O_4$ などのリチウムマンガン酸化物、 $LiNiO_2$ などのリチウムニッケル酸化物、二酸化マンガン、五酸化バナジウム、クロム酸化物などの金属酸化物や、二硫化チタン、二硫化モリブデンなどの金属硫化物が用いられる。正極は、これらの正極活物質に導電助剤やポリフッ化ビニリデンなどの結着剤などを適宜添加した正極合剤を、アルミ箔などの集電材料を芯材として成形体に仕上げたものが用いられる。とくに $LiNiO_2$ 、 $LiCoO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ などのように、充電したときに $Li$ 基準で4.2V以上となる正極活物質を使用したものが望ましい。また、充電終了後の開路電圧が $Li$ 基準で4.3V以上を示すリチウム複合酸化物を正極活物質としたものが望ましい。

【0019】正極の導電助剤には、結晶性の高いKS6などの黒鉛と、結晶性の低いカーボンブラックなどの炭素が用いられる。導電助剤の量は、少ない方が充電状態での有機電解液との反応性を低減できるが、少なすぎると電池特性が低下し、多すぎるとガス発生の原因となるため、正極合剤中、1~5重量%、好ましくは1.5~3重量%、より好ましくは2~2.5重量%であるのがよい。結晶性の低い炭素の割合は、導電助剤全体中、50~90重量%、好ましくは70~80重量%であるのがよい。導電助剤の量が少ない場合、結晶性の高い黒鉛の使用比率が高いと電気特性が低下する傾向にある。

【0020】本発明において、負極は、炭素材料または $Li$ 挿入可能な材料を用いてなるものであり、通常は、上記材料に結着剤、場合により導電助剤を加えたものを溶媒に分散し、これを銅箔などの集電材料に塗布し乾燥後、成形体に仕上げたものが用いられる。上記の $Li$ 挿入可能な材料には、金属酸化物として、スズやシリコンを含む金属化合物(たとえば、 $SnO_x$ 、 $SiO_x$ など)が用いられ、また、金属窒化物として、 $Li_{2.6}Co_{0.4}N$ などが用いられる。

【0021】本発明においては、上記の正極と負極とを両極間に公知の各種セパレータを介在させて電池ケース内に装填し、かつこれに注入する有機電解液中にA成分の化合物を含ませ、さらにこの有機電解液中または正極中にB成分のモノマー物質を含ませて電池を組み立てた

のち、予備充電して上記モノマー物質を重合化して、正極表面に導電性高分子が形成された非水二次電池とする。

【0022】本発明の非水二次電池は、角型やラミネート型の電池形態としたときに、本発明の効果がとくに大きい。しかし、筒型、ボタン型、コイン型などの他の各種の形態としてもよく、電池形態にはとくに限定はない。

【0023】

10 【実施例】以下に、本発明の実施例を記載して、より具体的に説明する。ただし、本発明は、以下の実施例にのみ限定されるものではない。

【0024】実施例1

まず、 $LiPF_6$ をエチレンカーボネートに溶解させたのち、メチルエチルカーボネートを加えて混合し、エチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートとの体積比1/2の混合溶媒に $LiPF_6$ を1.2モル/リットル溶解させた。これにさらに添加剤としてシクロヘキシルベンゼン(A成分の化合物)を4重量%、フェニルピロール(B成分のモノマー物質)を0.2重量%、さらに1,3-プロパンスルホン2重量%溶解させ、有機電解液を調製した。

【0025】つぎに、 $LiCoO_2$  93.5重量%に黒鉛0.5重量%とカーボンブラック2重量%を加えて混合し、これをあらかじめ4重量%のポリフッ化ビニリデンをN-メチルピロリドンに溶解させた溶液に分散させて正極合剤スラリーとした。この正極合剤スラリーを、正極集電体としての厚さ15 $\mu m$ のアルミニウム箔の両面に均一に塗布したのち(ただし、負極と対向しない最内周内面側には塗布しなかった)、乾燥し、その後、ローラープレス機により圧縮成形し、所定の大きさに切断後、リード体の溶接を行い、帯状の正極を作製した。

30 【0026】また、これとは別に、メソカーボンマイクロビーズ焼成体95重量%を、あらかじめ5重量%のポリフッ化ビニリデンをN-メチルピロリドンに溶解させた溶液に分散させて負極合剤スラリーとした。これを、負極集電体としての厚さ10 $\mu m$ の帯状の銅箔の両面に塗布したのち(ただし、正極と対向しない最外周外面側には塗布しなかった)、乾燥し、その後、ローラープレス機により圧縮成形し、所定の大きさに切断後、リード体の溶接を行い、帯状の負極を作製した。

40 【0027】つぎに、上記の正極と負極とのそれぞれに集電タブを取り付け、それらの正極と負極とを厚さ20 $\mu m$ の微孔性ポリエチレンフィルムからなるセパレータを介して重ね、捲回して、電極体とした。これに絶縁テープを取り付けて、サイズが5mm 30mm 48mmの電池ケース内に挿入し、リード体の溶接と、電池ケースの開口端部への電池蓋のレーザー溶接を行った。しかるのち、電池蓋に設けた電解液入口から、前記の有機電解液を電池ケース内に注入し、この注入後、上記の電解液

注入口を封止して、電池内部を密閉状態にしたのち、予備充電を行い、角型の非水二次電池を作製した。

【0028】図1は、このように作製した角型の非水二次電池の模式図である。図中、1は正極、2は負極、3はセパレータである。複雑化をさけるため、正極1や負極2の作製にあたり、使用した集電体などは図示していない。4はアルミニウム製の電池ケースであり、負極端子を兼ねている。正極1、負極2およびセパレータ3からなる扁平状渦巻構造の電極体と有機電解液とが上記電池ケース4内に収納されている。電池ケース4の底部には、ポリテトラフルオロエチレンシートからなる絶縁体5が配置され、前記の正極1、負極2およびセパレータ3からなる扁平状渦巻構造の電極体6からは、正極1および負極2のそれぞれ一端に接続された正極リード体7と負極リード体8が引き出されている。電池ケース4の開口部を封口するアルミニウム合金製の蓋板9には、ポリプロピレン製の絶縁パッキング10を介してステンレス鋼製の端子11が取り付けられ、この端子11には絶縁体12を介してステンレス鋼製のリード板13が取り付けられている。上記蓋板9は電池ケース4の開口部に挿入され、両者の接合部を溶接することにより、電池ケース4の開口部が封口され、電池内部が密閉されている。この非水二次電池を分解し、上記電極の一部の皮膜を分析した結果から、導電性高分子が形成されていることを確認した。

#### 【0029】比較例1

有機電解液中にフェニルピロールを添加しなかった以外は、実施例1と同様にして、角型の非水二次電池を作製\*

した。

#### 【0030】比較例2

有機電解液中にシクロヘキシルベンゼンを添加しなかった以外は、実施例1と同様にして、角型の非水二次電池を作製した。

【0031】上記の実施例1および比較例1、2の各非水二次電池について、下記の方法により、過充電安全試験および貯蔵試験を行い、電池性能を評価した。これらの結果は、表1に示されるとおりであった。

10 【0032】＜過充電安全試験＞まず、各電池を室温で1CmAで3.0Vまで放電させ、1Cで4.2V、CCCVで2.5時間充電後、0.2CmAで3.0Vまで放電させた。4.2Vまで充電したときの正極電位は、Li基準で4.3Vであった。過充電安全試験として、電池を1CmAで4.2V、CCCVで2.5時間充電後、6Vを上限電圧として、0.5A、1A、2A、5Aで過充電した。電池の表面温度が135℃以下であった最大電流を、過充電安全電流値とした。

20 【0033】＜貯蔵試験＞電池を1CmAで4.2V、CCCVで2.5時間充電後、1CmAで3.0Vまで放電させた（このときの容量をXとする）。その後、1CmAで4.2V、CCCVで2.5時間充電を行った。さらにその後、60℃の恒温槽に20日間貯蔵後、1CmAで3.0Vまで放電させた（このときの容量をYとする）。これらの容量X、Yより、自己放電率(%) = [(X-Y)/X] × 100、を計算により求めた。

#### 【0034】

表1

	過充電安全電流値 (A)	自己放電率 (%)
実施例1	5以上	20
比較例1	5以上	28
比較例2	0.5	22

【0035】上記の表1の結果から、実施例1の電池は、B成分のモノマー物質だけを含ませ、A成分の化合物を含ませなかった比較例2の電池に比べて、過充電安全性を10倍以上高めつつ、高温貯蔵時の自己放電を抑えることができ、高温貯蔵後の信頼性も確保できるものであることがわかる。これに対して、A成分の化合物だけを含ませ、B成分のモノマー物質を含ませなかった比較例1の電池は、過充電安全性は満足できても、高温貯蔵時の自己放電が増加し、高温貯蔵後の信頼性を確保できなかった。

#### 【0036】

【発明の効果】以上のように、本発明は、正極活物質として金属酸化物または金属硫化物を用い、負極に炭素材

料またはLi挿入可能な材料を用い、有機電解液中にA成分としてベンゼン環にアルキル基および/またはハロゲン原子が結合した化合物を含ませるとともに、正極表面に導電性高分子を形成するという構成としたことにより、過充電安全性にすぐれ、しかも高温貯蔵後の信頼性にすぐれる非水二次電池を提供することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の非水二次電池の構成例を示す縦断面図である。

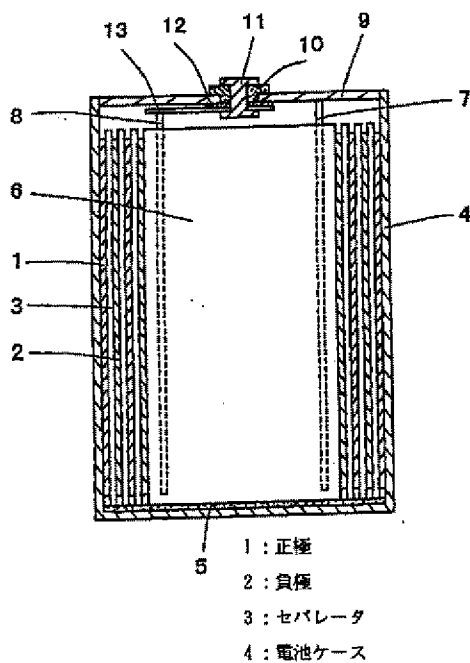
#### 【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ



## 4 電池ケース

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 上剃 春樹  
大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ  
クセル株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ12 AK02 AK03 AK05 AL01  
AL02 AL06 AL07 AL08 AM03  
AM04 AM05 AM07 BJ02 BJ04  
BJ14 DJ09 EJ13 HJ01  
5H050 AA10 AA15 BA17 CA02 CA07  
CA08 CA09 CA11 CB01 CB02  
CB07 CB08 CB09 DA09 DA13  
EA26 FA05 GA13 GA18 HA01